

FISICOQUÍMICA SUPERFICIAL DE LA ANATASA (TiO_2) EN EL PROCESO DE ULTRAFLOTACIÓN

Superficial physicochemical of anatase (TiO_2) in the process of ultraflotation

RESUMEN

La determinación de la energía libre superficial de un sólido y sus componentes polares y apolares permite analizar sistemas basados en fenómenos superficiales como la ultraflotación de minerales. Este trabajo presenta el análisis aplicado a la anatasa como impureza presente en los caolines y su remoción mediante ultraflotación utilizando calcita como mineral cargador. Se determinan los valores del ángulo de contacto, energía libre superficial y cambio de energía libre de interacción, dados por la acción del reactivo colector sobre muestras de anatasa tratadas con diferentes concentraciones del mismo.

PALABRAS CLAVES: Anatasa, ángulo de contacto, calcita, caolín, tensión superficial, ultraflotación.

ABSTRACT

The determination of the superficial free energy of a solid and its polar and apolar components allow to analyze systems based on superficial phenomena like the ultraflotation of minerals. This work presents the analysis applied to anatase like impurity present in kaolins and their removal by means of ultraflotation using calcite like carrier mineral. The values of the contact angle, superficial free energy and the change of free energy of interaction are determined, given by the action of the collector on samples of anatase dealt with different concentrations from the same one.

KEYWORDS: Anatase, calcite, contact angle, , kaolin, superficial tension, ultraflotation.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los procesos de beneficio de minerales, la flotación se perfila como una de las opciones para la separación selectiva de especies mineralógicas en medio acuoso, incluyendo algunas variaciones del proceso como lo es la ultraflotación la cual utiliza minerales auxiliares para su operación. El principio para la aplicación de esta técnica consiste en el aprovechamiento de las diferencias en las propiedades fisicoquímicas superficiales de los minerales que componen una mena, siendo la más importante su grado de mojabilidad.

Para flotar un mineral se prepara una lechada en medio acuoso, la cual es acondicionada con un sistema de reactivos para producir una espuma que se flota mediante la adición de aire en una celda o columna, separando en la espuma las partículas no mojables (hidrofóbicas) en la fracción flotada de las partículas mojables (hidrofílicas) que quedan en la suspensión.

La anatasa (TiO_2) se presenta en las arcillas de caolín como una impureza que imparte color al mineral, disminuyendo su calidad y limitando su uso como materia prima en diferentes aplicaciones industriales.

LUZ ADRIANA CAÑAS M.

Ingeniera Metalúrgica, *M. Sc.*
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
luzadriana@utp.edu.co

JOSE LUIS TRISTANCHO R.

Ingeniero Metalúrgico, *M. Sc.*
Profesor Auxiliar
Universidad Tecnológica de Pereira
josetris@utp.edu.co

Para el caso de la ultraflotación de caolines el cargador es el carbonato de calcio o calcita (CaCO_3) que permite la adhesión de las partículas ultrafinas de anatasa a su superficie y las flota con mayor facilidad. En este trabajo se presentan los cambios fisicoquímicos experimentados por muestras de mineral de anatasa (TiO_2) al ponerse en contacto con ácido oleico en diferentes concentraciones como reactivo colector del proceso de ultraflotación.

2. FENÓMENOS FISICOQUÍMICOS EN LA ULTRAFLOTACIÓN DE MINERALES

2.1 Ángulo de contacto [7]

La afinidad que tiene una superficie sólida con un líquido específico es conocida como mojabilidad. Esta interacción permite hablar de superficies hidrofóbicas o no mojables e hidrofílicas o mojables. La manera de cuantificar esta propiedad es mediante el ángulo de contacto, el cual se relaciona con las energías interfaciales por unidad de área. El proceso de flotación se vale de las diferencias entre las hidrofobicidades superficiales de los minerales involucrados, modificadas también por el reactivo aplicado. Las medidas del ángulo de contacto se toman directamente sobre superficies

planas y lisas. Sin embargo, cuando los materiales se presentan finamente divididos, es necesaria la aplicación de métodos alternativos para su determinación.

Para el desarrollo de este trabajo se aplicó la técnica “*Mojabilidad de capas delgadas*” [2] para hallar el ángulo de contacto sobre muestras de anatasa (TiO_2) tratadas superficialmente con diferentes dosificaciones de colector, en este caso una sal de ácido oleico. La técnica se basa en la aplicación de la ecuación propuesta por Washburn [3,4,5] en 1921:

$$L^2 = \frac{\gamma_{LV} r^* t \cos \theta}{2\eta}, \quad (1)$$

en la cual se relaciona la viscosidad (η) y tensión superficial (γ_{LV}) de un líquido que asciende a través de un lecho de material, con el ángulo de contacto formado en la interfase (θ). Incluye la velocidad de ascenso, representada por la relación entre la distancia recorrida (L) y el tiempo transcurrido (t). Como característica del lecho, la ecuación (3) tiene el factor r^* que corresponde al tamaño medio de poro. La técnica considera que un apilamiento de partículas de mineral fino se comporta como un medio poroso, con espacios vacíos actuando como capilares que provocan diferencias de presión impulsando el ascenso de líquidos.

El procedimiento seguido se presenta en el artículo titulado “Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos” [2], en el cual se explica en detalle la metodología aplicada y en el artículo “Propiedades superficiales de la calcita (CaCO_3) en la ultraflotación de anatasa (TiO_2)” [1] se presentan los resultados y el análisis fisicoquímico realizado sobre muestras de calcita (CaCO_3) con ácido oleico como colector, ya que este es el mineral usado como cargador para la ultraflotación de impurezas de anatasa.

2.2 Energía libre superficial [4,9]

Todos los procesos basados en fenómenos superficiales involucran el concepto de energía libre superficial. En el caso de la flotación y ultraflotación, estos valores permiten analizar los cambios fisicoquímicos superficiales que sufren los sólidos por acción de los reactivos adicionados. Inicialmente se analizaron estos cambios para la calcita como mineral cargador en la ultraflotación [1] y en este artículo se aplica el mismo análisis sobre muestras de anatasa como impureza a eliminar en la fracción de flotados del proceso.

Según Van Oss, Chaudhury y Good (OCG), la energía libre superficial posee un componente polar (γ_s^{AB}) y un componente apolar (γ_s^{LW}). El componente polar, a su vez está dado por interacciones (ácido-base) intermoleculares entre ácidos de Lewis (γ_s^+) y bases (γ_s^-) en la superficie. Conociendo los componentes γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- , la energía

superficial del sólido, γ_s , se determina teniendo en cuenta sus contribuciones de tipo polar y apolar:

$$\gamma_s = \gamma_s^{LW} + \gamma_s^{AB} = \gamma_s^{LW} + 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (2)$$

Los mismos autores proponen una relación entre los componentes de energía libre superficial de cada una de las fases involucradas (sólido y líquido) en la interacción:

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right) \quad (3)$$

donde γ_L es la tensión superficial del líquido y θ es el ángulo de contacto. Esta última expresión, permite caracterizar una superficie sólida en términos de sus componentes de energía libre superficial (γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^-), si se conocen los componentes de energía libre superficial del líquido de interacción (γ_L^{LW} , γ_L^+ y γ_L^-), y el valor del ángulo de contacto entre las dos fases.

2.3 Determinación del cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs [4,9,11]

En la ultraflotación se da agregación de partículas para ser eliminadas en los flotados. Una vez determinada la energía libre superficial y sus componentes sobre un sólido, se puede aplicar la correlación de Van Oss para el cambio en la energía libre de Gibbs entre dos partículas idénticas 1 que se encuentren sumergidas en un líquido polar 3:

$$\Delta G_{131} = -2 \left[\sqrt{\gamma_1^{LW}} - \sqrt{\gamma_3^{LW}} \right]^2 - 4 \left[\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_3^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_3^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_3^+} \right] \quad (4)$$

Así, es posible obtener datos termodinámicos de la energía libre de interacción ΔG_{131} , entre partículas idénticas (anatasa-anatasa) en el medio acuoso. En sistemas en los cuales se da la interacción de dos partículas o entidades diferentes sumergidas en un medio polar, la ecuación de Van Oss [2,8] permite determinar el cambio de energía ΔG_{132} :

$$\Delta G_{132} = 2 \left(\begin{aligned} &\sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_3^{LW}} + \sqrt{\gamma_2^{LW} \gamma_3^{LW}} - \sqrt{\gamma_1^{LW} \gamma_2^{LW}} \\ &- \gamma_3^{LW} \sqrt{\gamma_3^+} \left(\sqrt{\gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_3^-} \right) \\ &+ \sqrt{\gamma_3^-} \left(\sqrt{\gamma_1^+} + \sqrt{\gamma_2^+} - \sqrt{\gamma_3^+} \right) - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^- \gamma_2^+} \end{aligned} \right) \quad (5)$$

Esta expresión es aplicable al sistema de ultraflotación, en el cual se encuentran interactuando partículas de anatasa (1) y calcita (2), en el medio acuoso (3). Los componentes de tensión superficial del agua, pueden obtenerse en la literatura y los de la calcita se presentaron en artículos anteriores aplicando el mismo procedimiento presentado en este trabajo [1].

3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.1 Muestras minerales

- Se analizaron muestras de anatasa P-25 de Degussa-Hüls constituidas por partículas con diámetro individual entre 30 y 90 nm. Se emplearon reactivos de calidad analítica. Las determinaciones del ángulo de contacto se llevaron a cabo aplicando el “Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos” [2,9,11] aplicando la técnica de “Mojabilidad de capas delgadas”.

- Tratamiento superficial de muestras: Con anatasa se prepararon pulpas para ultraflotación a las condiciones más favorables reportadas por la literatura con una sal de ácido oleico como colector [6]. Se caracterizaron cuatro muestras de anatasa. La primera corresponde al mineral sometido a dispersión con silicato de sodio teniendo en cuenta todas las variables operativas (tiempo de acondicionamiento, pH) sin adicionar colector. Las demás fueron tratadas igualmente pero con diferentes concentraciones de colector de ácido oleico (1, 2 y 3 kg/ton). Los datos obtenidos con la muestra sin colector servirán para analizar el cambio en las diferentes propiedades fisicoquímicas.

3.2 Determinación de ángulo de contacto

La técnica aplicada supone que cuando partículas finamente divididas se depositan uniformemente se obtiene un lecho poroso por medio del cual ascienden los líquidos de prueba gracias a la capilaridad. Inicialmente se determina el valor del radio medio de poro de este lecho (r^*) [11], cuyos valores se presentan en la Tabla 1.

Colector (kg/ton)	r^* nm	r^* cm
0	100	0,0000100
1	200	0,0000200
2	250,1	0,00002501
3	320,1	0,00003201

Tabla 1. Radio medio de poro de anatasa con diferente dosificación de colector

Habiendo determinado el radio de poro para cada muestra se realizaron ensayos de mojabilidad utilizando líquidos polares para el cálculo del ángulo de contacto θ , siguiendo la técnica mencionada y aplicando posteriormente la ecuación (1). Se utilizaron líquidos polares (formamida, 1-bromonaftaleno, y agua), para cada uno de los cuales se reporta un valor de ángulo de contacto. En la figura 1 se presenta una de las gráficas de mojabilidad obtenidas. A partir estas gráficas, se obtiene la relación L^2/t , para la aplicación de la ecuación de Washburn (1). En la tabla 2 se resumen los valores obtenidos con las muestras.

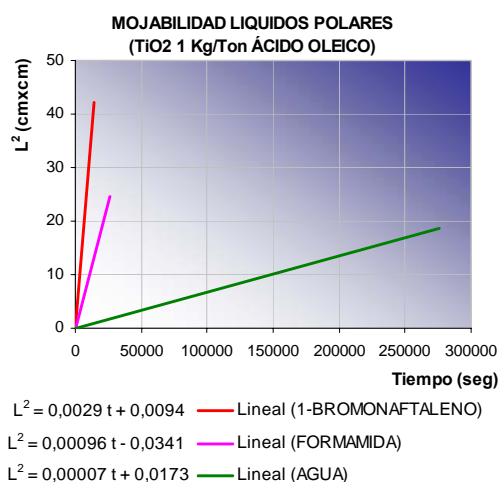


Figura 1. Cinética de mojabilidad de líquidos de alta energía (polares) sobre anatasa tratada con 1 kg/ton de colector

Colector (kg/ton)	Ángulo de contacto (grad.)		
	B	F	A
0	56,73	63,653	70,75
1	71,373	85,728	89,9449
2	78,930	87,119	89,9748
3	82,527	87,972	89,9950

B: 1-bromonaftaleno; F: Formamida; A: Agua

Tabla 2. Ángulo de contacto entre líquidos polares y anatasa en polvo, tratada con diferentes dosificaciones de colector

De los líquidos utilizados retomaremos los datos correspondientes al agua por ser el medio donde se realiza la ultraflotación. Con los resultados obtenidos hasta este punto se realiza el análisis posterior.

3.3 Energía libre superficial y sus componentes

Si se retoma la ecuación (3) observamos que con los ángulos de contacto entre la anatasa y tres líquidos se pueden calcular los componentes de energía libre superficial del mineral, ya que los de cada líquido se retoman de fuentes bibliográficas como se presentan en la tabla 3. La solución del sistema de tres ecuaciones arroja los valores de lo que hasta el momento serían tres incógnitas: γ_s^{LW} , γ_s^+ y γ_s^- .

LP	γ_L	γ_L^{LW}	γ_L^{AB}	γ_L^+	γ_L^-
1B	44.4	44.4	0	0	0
F	58.0	39.0	19	2.28	39.6
A	72.8	21.8	51	25.5	25.5

B: 1-bromonaftaleno; F: formamida; A: agua.

Tabla 3. Componentes de tensión superficial (mJ/m^2) de líquidos polares (LP) y no polares (NP)

En la tabla 4 se presentan los resultados obtenidos al resolver el sistema de ecuaciones y al reemplazar esos

valores en la ecuación (2) para determinar la energía superficial del sólido, γ_s .

Colec. kg/ton	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
0	30,92	26,61	4,30	0,248	18,632
1	20,80	19,32	1,48	0,048	11,358
2	16,22	15,77	0,45	0,004	12,070
3	15,49	14,18	1,31	0,034	12,550

Tabla 4. Tensión superficial y sus componentes (mJ/m^2) para muestras de anatasa con y sin tratamiento superficial

3.4 Cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs [2,8]

Retomando la ecuación (4) se reemplazan los valores y se tiene la energía libre de interacción ΔG_{131} entre partículas idénticas en medio acuoso. Esta energía corresponde a la interacción entre partículas idénticas de anatasa sumergidas en agua como líquido polar. Igualmente, para sistemas en los cuales se da interacción de dos partículas diferentes sumergidas en un medio polar, se aplicó la relación (5) aplicable al sistema de ultraflotación, en el cual se encuentran interactuando partículas de anatasa (1) y calcita (2) en el medio acuoso (3). Reemplazando todos los componentes de los dos minerales y el agua, se halla ΔG_{132} . En la tabla 5 se resumen los resultados obtenidos.

Colector kg/ton	ΔG_{131}	ΔG_{132}
0	-13,8302	-316,852
1	-32,6007	-232,40126
2	-32,3853	-244,20943
3	-30,9602	-249,10454

Tabla 5. Cambio de Energía libre superficial de interacción ΔG_{131} y ΔG_{132} (mJ/m^2) para muestras de anatasa con diferentes concentraciones de colector.

4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

- Observando los resultados presentados en la tabla (2) correspondientes al agua como líquido de prueba, se observa un cambio drástico en el valor del ángulo de contacto sobre las muestras sin tratamiento superficial con la adición de pequeñas dosificaciones de colector. Existe una tendencia de aumento en el valor del ángulo a medida que se adicionan mayores cantidades de reactivo. Sin embargo, el orden de magnitud del cambio permite concluir que con una concentración de 1 kg/Ton de reactivo se logra la hidrofobicidad sobre la superficie, ya que se obtiene un ángulo cercano a los 90 grados.

- En la figura 2 se observa que el comportamiento del mineral en términos de la energía libre superficial ante la acción del surfactante tiene la misma tendencia del ángulo de contacto. A una concentración de 1 kg/Ton de ácido oleico, γ_s disminuyó desde un valor 30,92 a 20,80 mJ/m^2 . Aún así, en ensayos de ultraflotación de anatasa

los resultados de remoción del mineral muestran que esta dosificación de colector no es suficiente para lograr su reporte en la espuma del proceso, por lo tanto debe haber una disminución adicional en esta energía, lográndose con una dosificación mayor de colector. Es así que estos resultados sugieren mayores concentraciones de reactivo para producir una disminución adicional en la tensión superficial del sólido, y se observa que tanto a 2 kg/Ton como a 3 kg/Ton de colector, la disminución es más pronunciada.

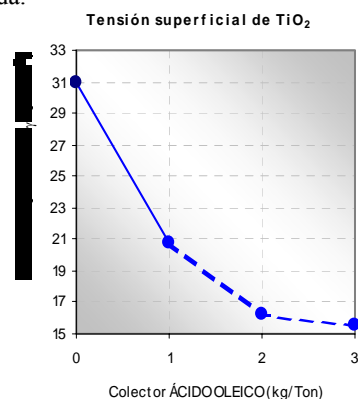


Figura 2. Variación de la tensión superficial sobre anatasa en polvo, por acción del colector

- En la figura 3 se puede observar que el componente polar donador de electrones (γ_s^-) es mayor que el componente polar aceptor de electrones (γ_s^+) para todas las muestras. Además se presenta una disminución del componente γ_s^- con la primera adición de colector, aumentando levemente al realizar adiciones mayores de reactivo. La tendencia observada está de acuerdo con los datos reportados en la literatura para muestras minerales con tratamiento superficial [9] en los cuales se sugiere que la superficie de anatasa tratada es más básica que ácida. Esta basicidad está representada por el alto valor del componente donador de electrones de la tensión superficial comparado con el componente aceptor de los mismos.

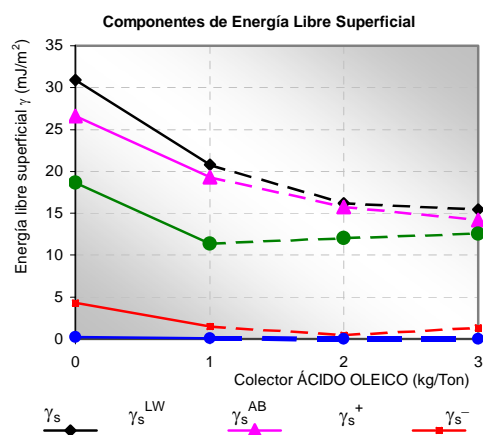


Figura 3. Efecto de la adición de ácido oleico sobre la tensión superficial y sus componentes en muestras de anatasa (TiO_2) para ultraflotación.

- La figura 4 muestra que el componente apolar de la tensión superficial (γ_s^{LW}) es menor sobre las superficies tratadas con colector en comparación con las superficies sin tratamiento. Esta reducción está relacionada con la disminución de la tensión superficial total del sólido. El componente polar de la tensión superficial (γ_s^{AB}) disminuye con una dosificación de colector de 1 kg/Ton desde 4,3 hasta 1,47 mJ/m². Al adicionar 2 kg/Ton de reactivo se observa el valor más bajo de este componente (0,453 mJ/m²), presentando un nuevo aumento con adiciones mayores.

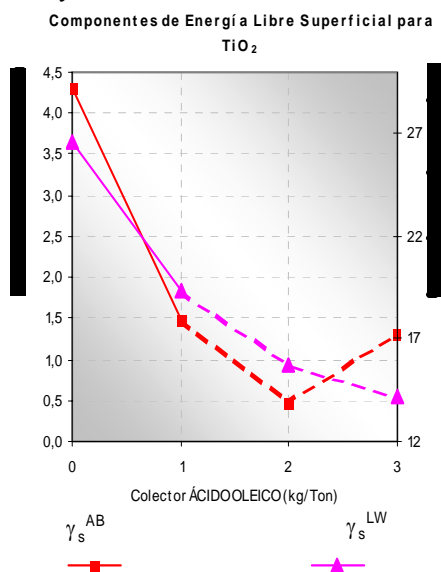


Figura 4. Efecto de la adición de ácido oleico sobre los componentes polares y apolares de la tensión superficial de las muestras de anatasa (TiO_2).

- La disminución del componente polar γ_s^{AB} de la figura 4 se da bajo las condiciones a las cuales se adsorbe el surfactante sobre grupos polares de las superficies, proporcionando áreas no-polares que presentan características hidrofóbicas de baja energía. En ensayos de ultraflotación en laboratorio se han observado altos porcentajes de remoción de TiO_2 con una dosificación de 2 kg/Ton de ácido oleico. Esto podría explicarse en términos de la variación de este componente de la tensión superficial.

- Todos los valores del cambio de energía libre superficial de interacción son negativos (ver figura 5). Debido a que esto es una medida de la capacidad de agregación de las partículas, se puede concluir que la anatasa tienden a formar agregados de manera espontánea en un medio acuoso. Sin embargo, la acción del colector produce cambios significativos, ya que pequeñas adiciones del mismo disminuyen el valor de ΔG_{131} , confirmando que una de las consecuencias del contacto con el reactivo es un aumento significativo de la tendencia de formación de agregados anatasa-anatasa.

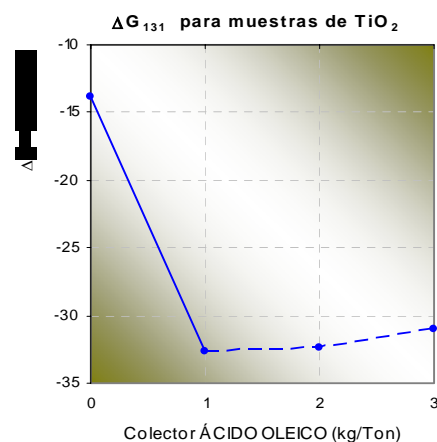


Figura 5. Efecto de la adición de ácido oleico sobre el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs, ΔG_{131} (mJ/m²) para partículas de anatasa (TiO_2) en medio acuoso.

- Examinando la figura 6 que incluye las interacciones entre las dos entidades sólidas, calcita y anatasa en medio acuoso (ΔG_{132}), se observa que los valores de energía de interacción para todo el sistema son casi diez veces más negativos que los de los minerales individuales. Sin embargo en el sistema total la adición de 1 kg/Ton de ácido oleico produce una disminución de la tendencia de formación de agregados calcita-anatasa, manifestada en el cambio de energía libre superficial (ΔG_{132}) hacia valores menos negativos que los observados con los minerales sin colector. Además, se aprecia que con adiciones mayores de colector predomina la tendencia de cambio hacia valores negativos, revelando que se reactiva la tendencia de formación de agregados. A pesar de la disminución inicial en la tendencia de agregación, se deben considerar los valores altamente negativos que se mantienen en todas las condiciones superficiales de las muestras, predominando una fuerte tendencia de agregación espontánea de los sólidos presentes en el medio acuoso.

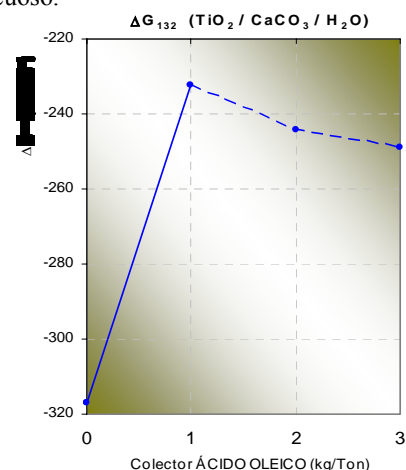


Figura 6. Efecto de la adición de ácido oleico sobre el cambio de energía libre superficial de interacción de Gibbs, ΔG_{132} (mJ/m²) para el sistema de ultraflotación anatasa/calcita/agua.

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- A partir del conocimiento del ángulo de contacto entre una muestra mineral y tres líquidos de prueba se puede determinar la energía libre superficial del sólido y sus componentes polares y apolares. A partir de estos parámetros se realizó un análisis del proceso de ultraflotación de anatasa como impureza presente en arcillas de caolín utilizando calcita como mineral cargador.

- Los valores obtenidos para el ángulo de contacto en la interfase anatasa/agua muestran que el mineral posee una naturaleza hidrofílica que cambia hacia carácter hidrofóbico con bajas dosificaciones (1 kg/Ton) del colector evaluado correspondiente a una sal de ácido oleico. Sin embargo este no es el único criterio necesario para sugerir la dosificación del reactivo, pues es necesario el análisis del cambio de energía libre superficial del sólido.

- La acción del colector produjo una disminución en el componente apolar de la tensión superficial (γ_S^{LW}), lo cual se manifiesta en el cambio hacia valores menores en la tensión superficial total de la superficie sólida (γ_S) para todas las concentraciones de colector. El mínimo valor del componente polar (γ_S^{AB}) de la tensión superficial presenta se observó a una concentración de 2 kg/Ton de ácido oleico, guardando relación con los altos porcentajes de remoción de anatasa en ensayos de ultraflotación. Se puede apreciar que en algunos sistemas el conocimiento de los componentes polares de la tensión superficial, brinda una aproximación a las mejores condiciones operativas del proceso.

- El fuerte cambio hacia valores negativos en la energía libre superficial de interacción (ΔG_{131}) dado por adición del colector indica que el efecto total del ácido oleico, es la tendencia a la formación de agregados de partículas idénticas (TiO_2-TiO_2). Además el análisis del cambio de energía de interacción para el sistema total (ΔG_{132}) muestra que el contacto de la anatasa con la calcita en medio acuoso tiende a formar agregados mas estables que los dados por el mineral individual dado los valores negativos y el orden de magnitud de esta energía.

- Del análisis aplicado al sistema de ultraflotación se puede concluir que este proceso es el adecuado para la remoción de la anatasa utilizando calcita como cargador en términos de las propiedades fisicoquímicas determinadas.

6. BIBLIOGRAFÍA

Referencias de publicaciones periódicas:

[1] L. A. Cañas, G. Neira, A. Zapata, "Propiedades superficiales de la calcita ($CaCO_3$) en la ultraflotación de

anatasa (TiO_2)," Scientia et Technica, Edición especial, IV Congreso Internacional de Materiales, Sept. 2007.

[2] L. A. Cañas, y G. Neira, " Procedimiento para medir ángulos de contacto en sólidos particulados finos," Scientia et Technica, Edición especial, IV Congreso Internacional de Materiales, Sept. 2007.

Referencias de libros:

[3] Good, R. J., and van Oss, C. J., Modern Approaches to Wettability: Theory and Applications, Eds: M. E. Schrader, and G. Loeb, Plenum Press, New York, p. 1-27, 1992.

[4] Van Oss, C. J., Giese, R.F., Good, R. J., Langmuir, 6, p. 1711-1713, 1990.

[5] Washburn, E. W. Physical Review, 1921.

Reportes Técnicos:

[6] Abdel-Khalek N. A., Hassan F., Arafa M.A. "Carrier flotation of ultrafine egyptian kaolin". Central Metallurgical Research and Development Institute CMRDI, Cairo, Egypt. Fizykochemiczne Problemy Metalurgii, 32 (1998), 265–273.

[7] Salager, Jean-Louis. "Fenómenos interfaciales en dispersiones polifásicas y medios porosos". Laboratorio FIRP Escuela de Ingeniería Química, Universidad de los Andes. Venezuela, 1987.

[8] Van Oss, C. J., Good, R. J., and Chaudhury, M. K., J. "Colloid and Interface Science", 111, pp. 378, 1986.

[9] Yildirim, Ismail. "Surface free energy characterization of powders". Virginia Polytechnic Institute and State University. Blacksburg, Virginia. 2001

Documentos de memorias de congresos (Publicados):

[10] L.A. Cañas, G. Neira, "Determinación de propiedades fisicoquímicas superficiales a partir de medidas de ángulos de contacto en sólidos particulados finos", en III Congreso internacional de materiales – simposio materia 2005 – VIII Congreso nacional de corrosión y protección

Disertaciones:

[11] L.A. Cañas, "Estudio fisicoquímico del proceso de flotación para el sistema caolín/anatasa" Disertación M.Sc. Escuela Ingeniería Metalúrgica, Univ. Industrial de Santander, 2003.